

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①⑪ N° de publication :

2.097.039

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

②① N° d'enregistrement national :

70.28041

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'IN.P.I.)

⑬ DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 29 juillet 1970, à 16 h 20 mn.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 3-3-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 23 b 5/00//G 01 j 3/00; G 01 n 27/00.

⑦① Déposant : Société anonyme dite : «LE NICKEL», résidant en France.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : P-M Boucher, Société Le Nickel, Service Propriété Industrielle.

⑤④ Perfectionnements aux procédé, bain et installation de nickelage électrolytique rapide.

⑦② Invention de : Louis Gandon et Guy Plancqueel.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

⑥① Références du brevet principal : Brevet d'invention n. 1.582.093 du 31 mai 1968.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention est relative à des modifications et perfectionnements apportés au procédé et installation de nickelage électrolytique rapide selon le brevet principal. Ce dernier décrivait notamment un procédé de nickelage électrolytique rapide 5 avec anodes insolubles entraînant une exploitation automatique et ininterrompue, l'électrolyse étant effectuée dans un bain constitué par une solution aqueuse de sulfate de nickel tamponnée par de l'acide borique à un pH acide compris entre 2,8 et 4,8, ce bain contenant, en outre, des produits d'addition organiques stables en 10 présence d'oxygène et sous haute densité de courant à la température d'électrolyse, caractérisé en ce que le bain de nickelage est continuellement recyclé, filtré et régénéré automatiquement et continuellement en nickel et produits d'addition au cours de ce recyclage et avant la filtration, par l'addition de 15 carbonate de nickel en proportion convenable, ladite addition étant commandée par la variation du pH du bain dans la cuve de nickelage, lorsqu'il sort des limites choisies, comprises entre 2,8 et 4,8.

Dans un mode de réalisation préféré, le carbonate de 20 nickel est introduit sous forme d'une dispersion aqueuse à 10 % en poids de nickel, cette dispersion contenant les produits d'addition organiques en proportion convenable et se dissolvant dans la solution aqueuse de sulfate de nickel et d'acide sulfurique libéré au cours du nickelage.

25 Dans ce procédé, l'introduction du carbonate de nickel commandée par la valeur du pH du bain permet d'assurer à chaque instant une régénération correcte en nickel. En revanche, les produits organiques de brillantage sont mélangés au carbonate avec un dosage prédéterminé, de sorte qu'il est difficile de commander 30 indépendamment leurs teneurs dans le bain de nickelage au cours de l'opération d'électrolyse.

Pour pallier cet inconvénient, la présente invention prévoit d'introduire séparément dans le bain le carbonate de nickel et les divers adjuvants organiques. L'addition du premier reste 35 commandée par la valeur du pH du bain, comme dans le brevet principal, mais en ce qui concerne les adjuvants organiques, on détermine en continu la concentration de chacun d'eux dans ce bain au moyen de méthodes spectrophotométriques et électrochimiques, et l'on asservit l'introduction de chacun d'eux au résultat de la mesure cor-

respondante. En d'autres termes, lorsque le dosage continu décèle une teneur insuffisante en l'un des adjuvants, il déclenche l'action corrective d'un régulateur électronique qui commande l'addition au bain de la quantité nécessaire d'adjuvant.

5 De cette manière, la teneur du bain en chaque adjuvant de brillantage reste en permanence voisine d'une valeur optimale, alors que jusqu'ici on opérait toujours de façon empirique. L'avantage de cette introduction automatique des brillanteurs est notamment d'assurer une qualité optimale et constante des dépôts.

10 De préférence, les adjuvants organiques utilisés sont le naphthalène 1-3-6 trisulfonate de sodium, le benzoyl sulfimide sodique et/ou le 2-propyne 1-ol.

Avantageusement, le dosage permanent des deux premiers consiste en une mesure permanente de l'absorption du bain de nickelage par spectrophotométrie ultraviolette aux longueurs d'onde respectives de 236 et 202 millimicrons, le dosage permanent du troisième étant effectué par potentiométrie différentielle à courant imposé entre deux micro-électrodes tournantes en nickel et deux contre-électrodes en platine.

20 Il est avantageux d'ajouter le carbonate basique de nickel utilisé pour régénérer le bain, non pas sous la forme d'une dispersion aqueuse, mais sous celle d'une poudre atomisée dont la remarquable fluidité et la cinétique de réaction élevée en milieu sulfurique permettent la mise en oeuvre de l'invention d'une manière
25 particulièrement simple et efficace.

Ainsi que les spécialistes le savent bien, une poudre "atomisée" se distingue d'une poudre "fine" par la dimension de ses grains, inférieure à 10 microns environ, d'une part, et, d'autre part, par son procédé d'obtention : une poudre atomisée est fabriquée par pulvérisation au moyen d'une turbine tournant à grande vitesse, alors que les poudres fines sont obtenues par broyage.

Le brevet principal décrivait également une installation de nickelage électrolytique rapide pour la mise en oeuvre du procédé, comprenant au moins une cuve de nickelage à haute densité de courant à anodes insolubles, avec barres anodiques sur lesquelles sont accrochées les pièces à nickeler faisant office de cathodes, un redresseur alimentant en courant continu la cuve de nickelage, un circuit de recyclage du bain de nickelage dans la cuve de nickelage comprenant un dispositif de maintien de la température et un

indicateur de pH, un circuit de régénération automatique du bain de nickelage branché en dérivation sur le circuit de recyclage et comprenant une vanne régulatrice d'introduction du carbonate de nickel commandée par ledit indicateur de pH et un filtre à la sortie de la colonne de dissolution, une chaîne automatique de régulation commandée par cet indicateur et entre eux des liaisons électromécaniques; et des pompes branchées sur lesdits circuits pour assurer les circulations et pressions nécessaires.

La présente addition a également pour objet une installation de ce type comprenant en outre un pot à électrodes monté en parallèle sur le circuit de recyclage, un réacteur situé en amont dudit filtre, des réservoirs contenant des adjuvants organiques, munis d'électrovannes et débouchant dans ledit réacteur, ainsi que des chaînes de régulation reliées, d'une part, auxdites électrovannes et, d'autre part, à des appareils de dosage spectrophotométriques et électrochimiques dont les capteurs plongent dans ledit pot à électrodes.

Si l'un au moins desdits réservoirs contient du naphthalène 1-3-6 trisulfonate de sodium ou du benzoyl sulfimide sodique, l'appareil de dosage correspondant comprend un dispositif automatique de prélèvement du bain dans le pot à électrodes et de dilution de ce bain, dispositif qui est relié à un spectrophotomètre ultraviolet mesurant l'absorption du bain à 236 ou à 202 millimicrons respectivement, la chaîne de régulation correspondante étant réglée de façon à commander l'ouverture de l'électrovanne concernée et donc l'introduction de l'adjuvant organique dans le bain dès que sa teneur dans ce dernier devient inférieure à un seuil prédéterminé.

Si l'un au moins desdits réservoirs contient du 2-propyne 1-ol, l'un desdits appareils de dosage comprend des micro-électrodes tournantes de nickel dont l'une est plongée dans ledit pot à électrodes et dont l'autre est placée dans une solution de nickelage de référence exempte de 2-propyne 1-ol, ainsi qu'un millivoltmètre électronique relié, d'une part, auxdites électrodes et, d'autre part, à la chaîne de régulation correspondante, cette dernière étant réglée de façon à commander l'ouverture de l'électrovanne concernée et donc l'introduction de 2-propyne 1-ol dans le bain dès que sa teneur dans ce dernier devient inférieure à un seuil prédéterminé.

La description suivante mettra en évidence la manière dont la présente addition peut être mise en pratique. Elle est illustrée par les deux dessins schématiques annexés parmi lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement l'installation complète de nickelage électrolytique brillant selon l'invention, et
- la figure 2 représente de façon détaillée et à plus grande échelle le pot à électrodes de régulation.

Sur ces figures, les organes analogues à ceux de la figure 1 du brevet principal portent les mêmes chiffres de référence.

On reconnaît ainsi sur la figure 1 de la présente addition une cuve de nickelage électrolytique 1 dans laquelle les électrodes n'ont pas été représentées, ainsi qu'un circuit de recyclage du bain 41 et un circuit de régénération 42. Le premier comporte un échangeur de chaleur 2 à température réglée, une pompe de circulation 3 et une vanne 4 destinée à contrôler le débit de circulation de l'électrolyte mesuré par un rotamètre 4a.

Le circuit de régénération 42 part de la cuve 1, traverse successivement un réacteur 21, une pompe 11, un filtre 12 et un rotamètre 22a mesurant le débit dans le circuit de régénération, débit qui est contrôlé par une vanne 22, puis le circuit 42 rejoint le circuit de recyclage 41 en aval de la vanne 4.

Des trémies 23, 24 et 25 contenant respectivement du carbonate de nickel basique atomisé, du naphthalène 1-3-6 trisulfonate de sodium et du benzoyl sulfimide sodique, ainsi qu'un réservoir 26 renfermant du 2-propyne 1-ol sont placés au-dessus du réacteur 21 et débouchent dans ce dernier par l'intermédiaire d'électrovannes 23a à 26a.

Un pot à électrodes 17 est monté en dérivation sur le circuit de recyclage 41. Il est alimenté en électrolyte à travers une vanne 17a et il contient tous les organes de détection nécessaires aux divers régulations et contrôles.

Comme on le voit en détail sur la figure 2, cette cuve 17 contient tout d'abord, comme dans le brevet principal, un thermomètre à contacts 27 qui commande l'échangeur de chaleur 2 et un thermomètre de contrôle 28 de la température de l'électrolyte. Pour la régulation de l'introduction du carbonate de nickel contenu dans la trémie 23, le pot à électrodes 17 contient un couple d'électrodes verre-calomel 29a et 29b, avec un correcteur automatique de température 29c. Cet ensemble de trois électrodes est relié à un pHmètre 30 muni d'un régulateur électronique à action propor-

tion-
nèlle et intégrale 31 qui agit sur l'électrovanne 23a de la trémie 23 contenant le carbonate de nickel. Le fonctionnement de ce dispositif a été indiqué en détail dans le brevet principal et sa description ne sera pas reprise ici.

5 On trouve également dans le pot à électrodes une pipette automatique de prélèvement 32 reliée à un appareil automatique de dilution 33 qui alimente un spectrophotomètre ultraviolet 34 muni d'un régulateur électronique 35. Ce dernier commande simultanément, avec une fréquence préétablie, les électrovannes 24a et 25a
10 d'admission du naphthalène 1-3-6 trisulfonate de sodium et du benzoyl sulfimide sodique dans le réacteur 21. Le spectrophotomètre 34 permet d'effectuer des mesures dans l'ultraviolet à 202 et 236 milimicrons.

Le pot à électrodes 17 contient en outre une micro-
15 électrode tournante en nickel 36a et une contre-électrode en platine 36b. Une solution de nickelage de référence exempte de 2-propyne 1-ol est placée dans un vase 37 relié au pot 17 par un pont constitué de sulfate de sodium 38 de concentration en ions SO_4^{--} identique à celle du bain de travail. Des membranes perméables anodiques
20 39a et 39b séparent le pont 38 du pot à électrodes 17 d'une part, et du vase à solution de référence 37 d'autre part. Une micro-électrode tournante en nickel 40a et une contre-électrode en platine 40b sont plongées dans le vase 37 et sont reliées, de même que le couple d'électrodes 36a, 36b, à un millivoltmètre électronique 41,
25 relié à un régulateur électronique 42 qui commande l'électrovanne 26a d'admission du 2-propyne 1-ol contenu dans le réservoir 26, dans le réacteur 21.

Enfin un enregistreur 43 multidirectionnel relié au pHmètre 30, au spectrophotomètre 34 et au millivoltmètre 41 colla-
30 tionne l'ensemble des mesures spectrophotométriques dans l'ultraviolet, des mesures de pH et des mesures de potentiel différentiel.

Le fonctionnement de ce dispositif est le suivant :
dès que la teneur du bain en l'un de ses composants devient insuffisante, l'organe qui est chargé du dosage de ce composant du bain
35 transmet un signal d'erreur qui excite l'un des régulateurs 31, 35 ou 42. Par l'intermédiaire de l'électrovanne 23a, 24a, 25a ou 26a, ceci commande l'introduction du produit correspondant dans le bain. Cette introduction se poursuit naturellement jusqu'à la disparition du signal d'erreur, disparition qui indique que l'on a atteint la

composition optimale recherchée.

Les exemples suivants qui sont donnés à titre non limitatif ont pour but de mettre les spécialistes à même de déterminer aisément les conditions opératoires qu'il convient d'utiliser dans chaque cas particulier.

Exemple 1.

Cet exemple concerne un bain de nickelage à faibles tensions internes, par exemple pour l'électroformage.

La composition du bain est la suivante :

10	Sulfate de nickel : quantité suffisante pour obtenir une teneur en nickel-métal égale à :	100g/l
	Acide borique :	40g/l
	Benzoyl sulfimide sodique :	5g/l

Le pH est choisi égal à 4,5, la température du bain est de 70°C et la densité de courant cathodique est de 25 A/dm².

Dans ce cas, le dispositif de régénération comprend uniquement la chaîne de régulation relative à l'introduction du benzoyl sulfimide sodique, c'est-à-dire la trémie 25 avec son électrovanne 25a, la pipette de prélèvement 32 et l'ensemble de mesure spectrophotométrique 33, 34, qui est réglé sur la longueur d'onde de 202 millimicrons et qui attaque le régulateur 35.

La concentration optimale de 5g/l en benzoyl sulfimide après une dilution dans 1.000 fois son volume d'eau distillée pure correspond à une densité optique de 0,80 pour une épaisseur d'échantillon de 1cm, la longueur d'onde du rayonnement ultraviolet étant égale à 202 millimicrons.

Si donc, la densité optique, mesurée par le spectrophotomètre 34, devient inférieure à cette valeur, le régulateur 35 commandera l'ouverture de la vanne 25a jusqu'à ce que la concentration du bain en benzoyl sulfimide redevienne égale à 5g/l.

Exemple 2.

Dans le cas d'un bain de nickelage semi-brillant à faibles tensions internes et nivelant, la composition optimale du bain est la suivante :

Sulfate de nickel : quantité suffisante pour obtenir
une teneur en nickel-métal égale à : 100g/l
Acide borique : 40g/l
Naphtalène 1-3-6 trifulfonate sodique : 5g/l
5 Benzoyl sulfimide sodique : 5g/l

Le pH est ici de 4,0, la température du bain de 75°C
et la densité du courant cathodique de 35 A/dm².

La régulation est identique à celle de l'exemple 1,
mais le spectrophotomètre 34 fonctionne sur les deux longueurs d'on-
10 de de 202 et 236 millimicrons, respectivement pour le maintien des
concentrations en benzoyl sulfimide sodique et en naphtalène 1-3-6
trisulfonate de sodium.

La concentration optimale des deux additifs organi-
ques, égale à 5g/l pour chacun d'eux, correspond à une densité opti-
15 que de 0,80 pour une épaisseur d'échan-^{til} de 1cm, aussi bien pour la
longueur d'onde de 202 millimicrons que pour celle de 236 millimi-
crons.

Exemple 3.

Il s'agit d'un bain de nickelage brillant pour déco-
20 ration contenant :

Sulfate de nickel : quantité suffisante pour obtenir
une teneur en nickel-métal égale à : 100g/l
Acide borique : 40g/l
Naphtalène 1-3-6 trifulfonate de sodium : 5g/l
25 Benzoyl sulfimide sodique : 5g/l
2-propyne 1-ol : 100mg/l

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans
l'exemple 1, à cela près que la densité de courant cathodique est
ici égale à 30 A/dm².

30 L'appareillage est alors l'installation complète
représentée schématiquement sur la figure 1. La chaîne de régulation
spectrophotométrique est la même que dans l'exemple 2 et lorsque la
concentration du bain de nickelage en 2-propyne 1-ol est égale à sa
valeur optimale, soit 100mg/l, la différence de potentiel entre les
35 micro-électrodes tournantes en nickel 36a et 40a doit être égale à

225 millivolts sous une intensité constante de 30 μ A. Cette différence de potentiel croissant avec la concentration en 2-propyne 1-ol, le régulateur 42 sera ajusté de manière à déclancher l'ouverture de l'électrovanne 26a dès que la différence de potentiel aux bornes des 5 électrodes tournantes devient inférieure à la valeur-seuil de 225 millivolts.

Exemple 4.

Cet exemple concerne les processus en continu et notamment le nickelage de bandes, de tôles ou de fils, pour lequel le 10 procédé trouve sa pleine efficacité.

Dans le cas du nickelage d'une tôle en fer ou en acier, cette dernière subit d'abord une préparation à sa sortie du laminoir à froid : dégraissage chimique, décapage chimique, dégraissage anodique et activation sulfurique, avec rinçages intermédiaires. 15 Le feuillard passe alors dans une cuve électrolytique analogue à la cuve 1 de la figure 1. Le nickelage est suivi de rinçages et d'un séchage.

Grâce à la régénération automatique et continue selon l'invention, on a pu procéder à des nickelages mats et brillants 20 directement sur bandes d'acier, avec une densité de courant cathodique de 60 A/dm², la vitesse de défilement de la bande étant égale à 19cm/mn, ce qui multiplie par douze la vitesse de déposition du nickelage traditionnel à anodes insolubles.

Le nickelage est effectué dans une cuve d'environ 25 10 litres contenant un électrolyte dont la composition est la suivante :

	Sulfate de nickel : quantité suffisante pour obtenir	
	une teneur en nickel-métal égale à :	100g/l
	Acide borique :	40g/l
30	Saccharine :	5g/l
	Naphtalène 1-3-6 trisulfonate de sodium :	5g/l
	2-propyne 1-ol :	100mg/l

L'agitation du bain est assurée au moyen d'une pompe centrifuge de circulation 11 (voir figure 1) dont le débit est égal 35 à 1.000 l/h.

Le pH du bain est maintenu constant et égal à 3,5 par des additions réglées de carbonate basique de nickel atomisé. La température du bain est maintenue constante et égale à 70°C par l'échangeur de chaleur 2 commandé par le thermomètre à contacts 27.

5 La teneur du bain en adjuvants organiques est maintenue constante automatiquement comme il a été dit ci-dessus.

Le feuillard reçoit dans ces conditions un dépôt de nickel brillant, très adhérent et très ductile, d'épaisseur égale à 5 microns environ, la bande ainsi traitée pouvant subir un profilage à froid sans dommage pour le revêtement de nickel.

10

R E V E N D I C A T I O N S

- 1°- Procédé de nickelage électrolytique rapide du type décrit dans le brevet français N° 1.582.093, caractérisé par le fait que l'on introduit séparément le carbonate de nickel et les divers ad-
5 juvants organiques dans le bain de nickelage, on détermine en continu la concentration de chacun desdits adjuvants organiques dans le bain au moyen de méthodes spectrophotométriques et électrochimiques et on asservit séparément l'introduction de chacun d'eux dans le bain aux résultats de la mesure correspondante.
- 10 2°- Procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdits adjuvants organiques comprennent le naphtalène 1-3-6 trisulfonate de sodium et/ou le benzoyl sulfimide sodique, caractérisé par le fait que la détermination de la concentration de ces adjuvants a lieu par spectrophotométrie ultraviolette aux longueurs d'onde respecti-
15 ves de 236 et 202 millimicrons.
- 3°- Procédé selon la revendication 1, dans lequel un adjuvant organique est le 2-propyne 1-ol, caractérisé par le fait que la détermination de la concentration de cet adjuvant dans le bain a lieu par potentiométrie différentielle à courant imposé entre deux micro-
20 électrodes tournantes en nickel et deux contre-électrodes en platine.
- 4°- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit carbonate de nickel est utilisé sous la forme d'une poudre atomisée.
- 5°- Installation de nickelage électrolytique rapide du type
25 décrit dans le brevet principal et permettant la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre un réacteur situé en amont dudit filtre, un pot à électrodes monté en parallèle sur le circuit de recyclage, des réservoirs contenant des adjuvants organiques, munis d'électrovannes
30 et débouchant dans ledit réacteur, et des chaînes de régulation reliées, d'une part, auxdites électrovannes et, d'autre part, à des appareils de dosage spectrophotométriques et électrochimiques.
- 6°- Installation selon la revendication 5, permettant la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 2, et caractérisé par
35 le fait que l'un desdits appareils de dosage comprend un appareil automatique de prélèvement du bain dans le pot à électrodes et de dilution de ce bain, appareil relié à un spectrophotomètre ultraviolet mesurant la densité optique du bain à 202 et 236 millimicrons

et muni d'un régulateur électronique commandant l'introduction de benzoyl sulfimide sodique et de naphthalène 1-3-6 trisulfonate de sodium dans ledit réacteur.

- 7°- Procédé selon l'installation 5, et permettant la mise du
- 5 procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'un desdits appareils de dosage comprend des micro-électrodes tournantes de nickel dont l'une est placée dans ledit pot à électrodes et dont l'autre est placée dans une solution de nickelage de référence exempte de 2-propyne 1-ol, un millivoltmètre électronique relié,
- 10 d'une part, auxdites électrodes, et, d'autre part, à la chaîne de régulation correspondante, cette dernière étant reliée à l'électrovanne du réservoir contenant le 2-propyne 1-ol et réglée de façon à commander l'introduction de cet adjuvant dans le bain dès que sa teneur devient inférieure à un seuil prédéterminé.
- 15 8°- Installation selon la revendication 5, caractérisé par le fait que lesdites chaînes de régulation comprennent, en outre, un enregistreur multidirectionnel relié auxdits appareils de dosage spectrophotométriques et électrochimiques.

FIG. 1



